

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2001年9月13日 (13.09.2001)

PCT

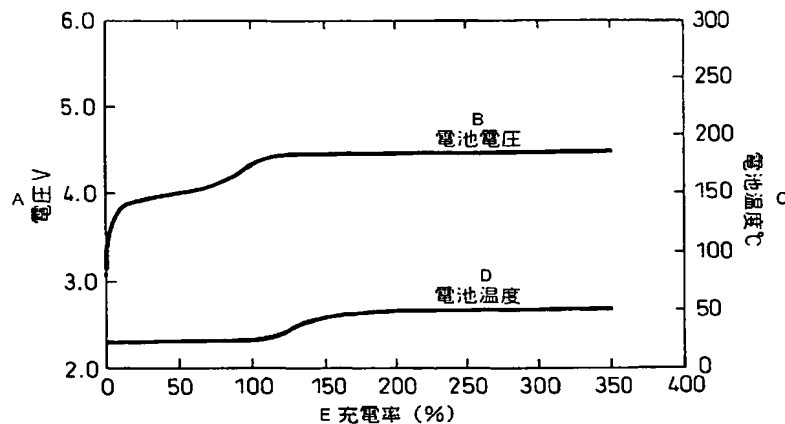
(10) 国際公開番号
WO 01/67536 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 10/40 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大道高弘 (DAIDO, Takahiro) [JP/JP]. 五十嵐聡 (IGARASHI, Satoshi) [JP/JP]. 西川 聡 (NISHIKAWA, Satoshi) [JP/JP]. 本元博行 (HONMOTO, Hiroyuki) [JP/JP]. 峯松宏昌 (MINEMATSU, Hiroyoshi) [JP/JP]; 〒740-0014 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内 Yamaguchi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/01785
- (22) 国際出願日: 2001年3月7日 (07.03.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2000-61674 2000年3月7日 (07.03.2000) JP
特願2000-127309 2000年4月27日 (27.04.2000) JP
特願2000-323795
2000年10月24日 (24.10.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 帝人株式会社 (TEIJIN LIMITED) [JP/JP]; 〒541-0054 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 石田 敬, 外 (ISHIDA, Takashi et al.); 〒105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AU, CA, CN, JP, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: LITHIUM ION SECONDARY CELL, SEPARATOR, CELL PACK, AND CHARGING METHOD

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池、セパレータ、電池パック及び充電方法



A...VOLTAGE V
B...CELL VOLTAGE
C...CELL TEMPERATURE °C

D...CELL TEMPERATURE
E...CHARGING RATE

(57) Abstract: A lithium ion secondary cell comprising an anode, a cathode, separator, and a nonaqueous electrolyte, wherein the separator is substantially made of a porous sheet, the anode and cathode active materials can be reversibly doped with lithium and dedoped of lithium, the total quantity Q_p (mAh) of lithium in the anode and the quantity Q_n (mAh) of lithium with which the cathode can be doped is in the relation $Q_p > Q_n$, the doping of the anode with lithium through lithium species produced on the cathode when the cell is charged starts when the charging is conducted with a charging current I_c (mA) under the condition $0.2Q_n < I_c < 2Q_n$ and when the quantity of electricity Q_c (mAh) is prescribed by $1 < Q_c/Q_n < Q_p/Q_n$ and continues until $Q_c > Q_p$.

[続葉有]

WO 01/67536 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

正極、負極、セパレータ及び非水系電解質を備えるリチウムイオン二次電池であって、セパレータが、多孔性シートから本質的になり、正極活物質及び負極活物質がリチウムを可逆的にドーブ及び脱ドーブすることが可能であり、正極に含まれる全リチウム量を Q_p (mA h)、負極がドーブ可能なリチウム量を Q_n (mA h)としたときに、 $Q_p > Q_n$ であり、 $0.2 Q_n < I_c < 2 Q_n$ の充電電流 I_c (mA)で充電したときに、充電電気量 Q_c (mA h)が $1 < Q_c / Q_n < Q_p / Q_n$ の範囲において、電池の充電により負極上に生じるリチウム種を介してリチウムの正極へのドーブが開始され、 $Q_c > Q_p$ まで継続される、電池。

明 細 書

リチウムイオン二次電池、セパレータ、電池パック及び充電方法

技術分野

本発明は、過充電時の安全性が高く、低コストなりチウムイオン二次電池、それに用いるセパレータ、そのようなりチウムイオン二次電池を備える電池パック及び電気・電子機器、並びにそのようなりチウムイオン二次電池の充電方法に関する。

背景技術

近年の携帯電子機器の普及及びその高性能化に伴い、高エネルギー密度を有する二次電池が望まれている。このような背景から、負極活物質としてリチウムを電気化学的にドーピング及び脱ドーピングすることが可能な炭素材料を用い、正極活物質としてリチウム含有遷移金属酸化物を用いたリチウムイオン二次電池が急速に普及しつつある。

このリチウムイオン二次電池は、正負極間をリチウムイオンが移動することで充放電がなされ、電気エネルギーの吸蔵、放出がなされる。このリチウムイオン二次電池は、平均電圧として従来の二次電池の約3倍である3.7V程度が得られることから高エネルギー密度となるが、従来の二次電池のように水系の電解液を用いることができないため十分な耐酸化還元性を有する非水系電解液を用いている。このような理由でリチウムイオン二次電池は非水系二次電池とも呼ばれている。

非水系二次電池は、電解液として可燃性の非水系電解液を用いているため、発火等の危険性があり、その使用において安全性には細

心の注意が払われている。発火等の危険に曝されるケースとしていくつかが考えられるが、特に過充電が危険である。

過充電を防止するために、現状の非水系二次電池では定電圧・定電流充電が行われ、電池に精密な I C（保護回路）が装備されている。この保護回路にかかるコストは大きく、非水系二次電池をコスト高にしている要因にもなっている。

保護回路で過充電を防止する場合、当然保護回路がうまく作動しないことも想定され、本質的に安全であるとは言い難い。現状の非水系二次電池には、過充電時に保護回路が壊れ、過充電されたときに安全に電池を破壊する目的で安全弁・P T C素子の装備、熱ヒューズ機能を有するセパレータの採用等の工夫がなされている。しかし、上記のような手段を装備していても、過充電される条件によっては、確実に過充電時の安全性が保証されているわけではなく、実際には非水系二次電池の発火事故は現在でも起こっている。

このように、非水系二次電池の過充電時に対する安全対策は、安全面とコスト面からみて未だ十分なものではなく、改善すべき課題となっており、そのような課題を改善する目的でさまざまな方法が提案されている。

このような改善方法の 1 つとして、保護回路が作動しなかったときにより安全に電池を破壊させることを目的とする方法がある。例えば、特許 2 9 2 8 7 7 9 号、特許 3 0 6 1 7 5 9 号、特許 3 1 1 3 6 5 2 号、特開 2 0 0 0 - 3 0 6 6 1 0 号公報等で提案されている如く、過充電時にガスを発生し易い化合物を添加しておき、安全弁をすばやく作動させる方法、特許 3 0 6 1 7 5 6 号等で提案されている如く、過充電時に重合するような化合物を添加しておき、電流を遮断する方法、特開平 1 1 - 4 5 7 4 0 号公報等で提案されている如く、過充電時に吸熱効果のある化合物を添加しておく方法等

があり、このような添加剤による方法は一部実用化され、非水系二次電池の安全性を向上させている。

また、保護回路を取り外すかもしくはサーミスタ方式のように簡素化することによりコストダウンを図りつつ、安全性も確保することを目的とする方法もある。例えば、特開平6-338347号公報、特開2000-251932号公報、特開2000-277147号公報、特開2000-228215号公報等で提案されている如く、レドックスシャトル添加剤を用いる方法がある。レドックスシャトル添加剤は、過充電時に正負極間で酸化還元反応を起こし、過充電電流を消費するという機構で過充電を防止する。このような添加剤は、一部実用化され非水二次電池の安全性向上に貢献しているが、保護回路を取り外したり、これを簡素化するまでには至っていない。

特開2000-67917号公報にはゲル状ポリマー電解質膜を用いた過充電防止に関する技術が提案されており、保護回路を排除するかまたは簡素化することの可能性が示唆されている。しかし、この技術では、ゲル状ポリマー電解質膜の膜厚が最低30 μm 以上は必要であり、十分な効果を得るためには40 μm 以上は必要であり、さらに膜厚が厚いほど顕著な効果が得られる。しかし、現状の一般的な非水系二次電池のセパレータ厚みが25 μm であり、このセパレータ厚みは電池のさらなる高エネルギー密度化を狙って薄膜化の傾向にあることを考えると、この技術は汎用的なものではない。

また、特開2000-123824号公報にもゲル状ポリマー電解質を用い、保護回路の排除または簡素化の可能性を示唆する過充電防止の技術が提案されている。この技術では、ポリエーテルのオリゴマーを用いることで過充電を防止するが、電池の放電特性が従

来の非水系二次電池に比べて極めて悪いことから、汎用的なものとは言い難い。

発明の開示

本発明は、上記の如き従来技術の問題点を解決し、実用的な電池特性を維持した上で、保護回路の排除もしくは感熱スイッチ、感熱センサー等のサーミスタ方式への簡素化を可能にするほどに従来の非水系二次電池に比べて過充電時の安全性が高く、低コストな非水系二次電池を提供することを目的とする。

上記課題を解決するため、本発明は、正極、負極、セパレータ及び非水系電解質を備えるリチウムイオン二次電池であって、

1) セパレータが、多孔性シートから本質的になり、

2) 正極活物質及び負極活物質がリチウムを可逆的にドーブ及び脱ドーブすることが可能であり、正極に含まれる全リチウム量を Q_p (mA h)、負極がドーブ可能なリチウム量を Q_n (mA h)としたときに、 $Q_p > Q_n$ であり、

3) $0.2 Q_n < I_c < 2 Q_n$ の充電電流 I_c (mA)で充電したときに、充電電気量 Q_c (mA h)が $1 < Q_c / Q_n < Q_p / Q_n$ の範囲において、電池の充電により負極上に生じるリチウム種を介してリチウムの正極へのドーブが開始され、 $Q_c > Q_p$ まで継続される、

電池を提供する。

本発明は、また、上記したリチウムイオン二次電池と感熱センサーまたは感熱スイッチとを備える、リチウムイオン二次電池パックを提供する。

本発明は、さらに、上記したリチウムイオン二次電池を充電する方法であって、前記リチウムイオン二次電池を定電流充電法により

充電し、充電の終了を電池温度上昇、電池電圧降下及び電池電圧振動のうちの少なくとも1つを用いて判断することを含む方法を提供する。

本発明は、また、上記したリチウムイオン二次電池またはリチウムイオン二次電池パックを備える電気・電子機器を提供する。

本発明は、また、平均膜厚 $10 \sim 35 \mu\text{m}$ 、目付 $6 \sim 20 \text{ g/m}^2$ 、透気度（J I S P 8 1 1 7）100秒以下、マクミラン数10以下、マクミラン数 \times 平均膜厚 $200 \mu\text{m}$ 以下のシート（A）からなるリチウムイオン二次電池用セパレータを提供する。

本発明は、さらに、上記したシート（A）を内包し、電解液に膨潤してこれを保持する多孔質有機高分子膜（B）を含み、平均膜厚 $10 \sim 35 \mu\text{m}$ 、目付 $10 \sim 25 \text{ g/m}^2$ の多孔膜からなるリチウムイオン二次電池用セパレータを提供する。

図面の簡単な説明

図1は、実施例8及び比較例6における過充電中の電圧変化を示す図である。

図2は、実施例8の過充電後の放電挙動を示す図である。

図3は、過充電時に負極上に生じるリチウム種の形状を示す電子顕微鏡写真である。

図4は、実施例12の過充電中の電圧変化及び電池表面温度の変化を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について詳しく説明する。

本発明のリチウムイオン二次電池は、正極、負極、セパレータ及び非水系電解質を備え、

- 1) セパレータが、多孔性シートから本質的になり、
 - 2) 正極活物質及び負極活物質がリチウムを可逆的にドーピング及び脱ドーピングすることが可能であり、正極に含まれる全リチウム量を Q_p (mA h)、負極がドーピング可能なリチウム量を Q_n (mA h) としたときに、 $Q_p > Q_n$ であり、
 - 3) $0.2 Q_n < I_c < 2 Q_n$ の充電電流 I_c (mA) で充電したときに、充電電気量 Q_c (mA h) が $1 < Q_c / Q_n < Q_p / Q_n$ の範囲において、電池の充電により負極上に生じるリチウム種を介してリチウムの正極へのドーピングが開始され、 $Q_c > Q_p$ まで継続される、
- 電池であって、特に以下に記載する如き特徴を有する。

[過充電防止機能]

本発明のリチウムイオン二次電池においては、 $0.2 Q_n < I_c < 2 Q_n$ といった実用的な充電電流 I_c で充電を行ったとき、過充電時に負極にドーピングできずに析出するリチウム種を正極表面近傍にまで到達させ、これを正極にドーピングし、さらにこの現象を $Q_c > Q_p$ まで継続させることにより、電池の過充電の進行を防止する。本発明者らは、負極にドーピング可能なリチウム量を Q_n 、正極に含まれるリチウム量を Q_p としたときに、充電電気量 Q_c が $1 < Q_c / Q_n < Q_p / Q_n$ であるような浅い過充電深度までに負極表面に析出したリチウム種を正極界面近傍に到達させることにより、リチウムイオン二次電池の過充電時の安全性が確保できるだけでなく、この場合には正極界面近傍に到達したリチウム種は正極にドーピングされてしまうために正負極間の完全な内部短絡は起こらず、過充電後も放電可能であることを見出したものである。

上記の過充電防止機能は、過充電時に負極上に生じるリチウム種の正極へのドーピングにより過充電が防止され、この現象が $Q_c > Q_p$

まで継続することで過充電時の電池の安全を確保することが特徴であるが、より高度の電池の安全性を確保するためには上記の現象を $Q_c / 3 Q_n$ まで継続させることが好ましい。

$Q_c / Q_n < 1$ でこの現象が起こるようなリチウムイオン二次電池は完全に充電できない電池であり、好ましくない。また、 $Q_c / Q_n < Q_p / Q_n$ でこの現象が発現しないときは、リチウム量の関係から $Q_c / Q_n > Q_p / Q_n$ でこの現象が起こることはありえない。

当然のことではあるが、このような過充電防止機能をもつリチウムイオン二次電池を得るためには、正極に含まれる全リチウム量 Q_p と負極がドーピング可能なリチウム量 Q_n は、 $Q_p > Q_n$ である必要がある。本発明の電池の過充電防止機能は、過充電時に負極表面に析出するリチウム種を利用して得られるものであるが、このリチウム種はもともと正極に含有されていたものであり、このとき用いることのできるリチウム量は $Q_p - Q_n$ であるので、 $Q_p < Q_n$ である場合には本発明の過充電防止機能が発現させることは原理的に不可能である。

本発明のリチウムイオン二次電池のより高度の安全性を考慮すると、負極にリチウムが完全にドーピングされたときに正極に残っているリチウム量 ($Q_p - Q_n$) の半分を使ってこの過充電防止機能が発現することがより好ましい。すなわち、充電電気量 Q_c が $1 < Q_c / Q_n < 0.5 (Q_p / Q_n + 1)$ であるようなより浅い充電深度のときにこの過充電防止機能が発現することがさらに好ましい。

ここで、正極に含まれる全リチウム量 Q_p 、負極がドーピング可能なリチウム量 Q_n は、単位面積に含まれる正極活物質及び負極活物質の重量から計算できる。また、作用極に正極または負極を用い、参照極及び対極にリチウム金属を用いた三電極式セルを組み、充放電

測定することによっても求めることが可能である。

本発明の電池におけるこのような過充電防止機能を確認するためには、次のような方法がある。すなわち、本発明のリチウムイオン二次電池から正極及び負極を取り出し、 Q_p 及び Q_n を上記の方法により測定して、 $Q_p > Q_n$ の関係になっていることを確認する。また、本発明のリチウムイオン二次電池から正極、負極及びセパレータを取り出し、これらの正極および負極をセパレータを介して接合させ、電解質（電解液）を注入して評価セル 1 を作製する。この評価セル 1 を $0.2 Q_n < I_c < 2 Q_n$ の条件を満たす充電電流 I_c にて充電したときに、充電電気量 Q_c が $1 < Q_c / Q_n < Q_p / Q_n$ の範囲で、セル電圧の降下、セル電圧の振動、またはセル電圧上昇の概略の停止が観察されることを確認する。このセル電圧の降下、セル電圧の振動、あるいはセル電圧上昇の概略の停止が開始したときの充電電気量を Q_1 (mA h) とする。また、セル電圧の振動または電池電圧上昇の概略の停止、場合によっては電池電圧の降下が $Q_c > Q_p$ まで継続することを確認する。次に、本発明のリチウムイオン二次電池からセパレータと正極を取り出し、この正極をこのセパレータを介して負極集電体（すなわち $Q_n = 0$ ）と接合し、電解質（電解液）を注入して評価セル 2 を作製する。このような評価セル 2 において、負極集電体を負極に見立て、 $0.2 Q_n < I_c < 2 Q_n$ を満たす充電電流 I_c で充電したときに、セル電圧の降下、セル電圧の振動、またはセル電圧上昇の概略の停止が開始したときの電気量を Q_2 (mA h) とする。ここで、 $Q_1 > Q_2$ （理想的には $Q_2 = Q_1 - Q_n$ ）の関係があれば、観察されたセル電圧の降下、セル電圧の振動、またはセル電圧上昇の概略の停止が、もともと正極が含有していた負極上に生じるリチウム種によるものとなり、目的の過充電保護機能を確認することができる。

上記の試験において、もし負極集電体を取り出すことが困難であれば、負極集電体のかわりに銅箔やリチウム箔を用いることもできる。また、上記の試験で用いる電解液としてはリチウムイオン二次電池で一般的に用いられている電解液を用いることができる。

本発明のリチウムイオン二次電池において、過充電防止機能が発現すると、充電という操作によって注入された電気エネルギーはジュール熱として系外に放出される。このジュール熱は充電電流×電池電圧で表される。このため、大きな充電電流を用いるとジュール熱の効果が支配的となり、過充電保護機能を的確に評価することが困難となる。充電電流 I_c として、実用的な $0.2 Q_n < I_c < 2 Q_n$ の範囲を採用することを考えると、評価セルの容量は小さい方が好ましい。上記の評価セルとしてはボタン型セル程度のサイズが好適であるが、これに限定されるものではない。

上記の過充電防止機能を、正極にコバルト酸リチウム、負極にリチウムをドーブし、脱ドーブすることが可能な炭素材料を用いた最も一般的なリチウムイオン二次電池系で説明すると以下の如くなる。このリチウムイオン二次電池系は、負極にドーブ可能なリチウム量 (Q_n) は正極に含有されているリチウム量 (Q_p) の約半分で一般的に設計されている。すなわち、 $2 Q_n = Q_p$ 。従来のこの系のリチウムイオン二次電池は、携帯電話に用いられるようなサイズでは、1 C (充電電流 $I_c = Q_n$) で充電したときに、正極からリチウムをすべて引き抜いた充電率が 200% (充電電気量 $Q_c = Q_p$) を超えたあたりで破裂、発火を起こす。

上記を踏まえると、正極からすべてリチウムが引き抜かれることを防ぐ、すなわち、充電の進行を食い止めることで過充電時の安全性は確保できることになるが、本発明のリチウムイオン二次電池における過充電防止機能は、過充電時に負極上に析出するリチウム種

を介してこれを行うことを特徴としている。すなわち、リチウム種の正極へのドーブを充電率が200%以下 ($Q_c < Q_p$)、より好ましくは150% ($Q_c < 0.5 (Q_p + Q_n)$) 以下で開始させる必要がある。

また、この負極上の析出したリチウム種の正極へのドーブを継続させなければ過充電を防止することにはならない。すなわち、充電率200%以上 ($Q_c > Q_p$)、より好ましくは300%以上 ($Q_c > 3 Q_n$) 継続させる必要がある。

上記のような機構に基づく過充電防止機能を有する本発明のリチウムイオン二次電池は、以下のような特徴を示す。

1) $0.2 Q_n < I_c < 2 Q_n$ を満たす充電電流 I_c で充電したときに、電池電圧の降下が起こるか、電池電圧の振動が起こるか、または電池電圧の上昇がほぼ停止する充電電気量 Q_c が $1 < Q_c / Q_n < Q_p / Q_n$ の範囲にある。

ここで、電池電圧の降下は、負極上に生じたリチウム種が正極へドーブされることにより起こる。また、電池電圧の振動はリチウム種のドーブが断続的に起きていることを示す。この電池電圧の降下及び振動は電池の内部抵抗に依存し、電池の内部抵抗が小さい場合には観察され難い。このような場合は、電圧のサンプリングタイムを極力小さくすることで観察できることもある。また、リチウム種の負極上への析出及び正極へのドーブというサイクルの速度が極めて速い場合にも、電池電圧の降下及び電池電圧の振動は観察され難い。このサイクルが早く、電池の内部抵抗が小さい場合に、電池電圧の上昇がほぼ停止するという現象がみかけ上観察される。

2) $0.2 Q_n < I_c < 2 Q_n$ を満たす充電電流 I_c で充電したときに、充電電気量 Q_c が $1 < Q_c / Q_n < Q_p / Q_n$ の範囲において、10mV以上の電池電圧の振動が開始され、 $Q_c > Q_p$ まで

継続される。

上記のように電池電圧の振動は、リチウム種の負極上への析出、正極へのドーブというサイクルが繰り返されていることを証明するのであるが、これが $Q_c > Q_p$ まで継続するということは十分な過充電防止機能が発現していることになる。

3) $0.2 Q_n < I_c < 2 Q_n$ を満たす充電電流 I_c で充電電気量 Q_c が $2 < Q_c / Q_n < 3$ となるように充電し、 $0.1 Q_n < I_d < 0.5 Q_n$ の放電電流 I_d で放電を行ったとき、放電電気量 Q_d が $1 < Q_d / Q_n < Q_p / Q_n$ の範囲にある。

本発明のリチウムイオン二次電池は、完全な内部短絡を引き起こすことはないから、その後放電可能である。この過充電防止メカニズムが働いていれば、負極上に残存しているリチウムも考慮して、放電電気量 Q_d は $1 < Q_d / Q_n < Q_p / Q_n$ の範囲になる。

4) $0.2 Q_n < I_c < 2 Q_n$ を満たす充電電流 I_c で充電したときに、充電電気量 Q_c が $1 < Q_c / Q_n < 1.5 Q_p / Q_n$ の全範囲において、電池電圧が 5.5 V 以下となる。

本発明のリチウムイオン二次電池は、上記のようなメカニズムで充電の進行を防止するから、電池電圧は電解質（電解液）が分解する電圧まで上昇することはない。このことから、この過充電防止機能が働いている場合、現在一般に用いられているような正極活物質を用いる限りは決して 5.5 V 以上になることはない。

5) 充電電気量 Q_c が $Q_c / Q_n = 0.5$ のときの 1 kHz での電池内部抵抗 $R_{0.5}$ と、 $Q_c = Q_p$ のときの 1 kHz での電池内部抵抗 R_2 が $1.5 R_{0.5} > R_2$ である。

この過充電防止機能が働いているときは、通常の過充電時のような電解液の分解は起こらず、そのため電池の内部抵抗が顕著に増大することはない。

6) 充電電気量 Q_c が $Q_p < Q_c < 1.5 Q_p$ の範囲において、電池の充電により負極上に生じるリチウム種の最長径が $100 \mu m$ 以下である。

この過充電防止機能は、負極上に析出するリチウム種を微細にして、正極界面近傍に急速に到達させているために発現する。

本発明のリチウムイオン二次電池は、原理的には上記 1) ~ 6) の特徴を全て有するが、電池容量の増大に伴い充電電流が大きくなると、ジュール熱の問題からすべての特徴を満たさない場合も出てくる。概ね、上記 1) ~ 6) 特徴のうちの 1 つ、さらに好適には 2 つを満たすことにより、本発明のリチウムイオン二次電池に必要な過充電防止機能を有することが確認できる。

また、本発明のリチウムイオン二次電池では、過充電防止機能を考えれば当然のことであるが、過充電時に異常な電解液の分解は起こらず、正極の結晶構造を破壊するようなこともない。異常な電解液の分解が起こらないことは GC-MS のような方法で確認できる。また、正極の結晶構造の破壊が起こらないことは、X線回折のピークパターンから確認することができる。

[電極]

本発明のリチウムイオン二次電池に用いる正極及び負極には、リチウムを可逆的にドーブおよび脱ドーブすることが可能な活物質が用いられ、上記で述べた正極に含まれる全リチウム量 Q_p と負極がドーブ可能なリチウム量 Q_n の関係である $Q_p > Q_n$ が満たされていれば、特にその他の限定はなく、リチウムイオン二次電池に一般的に用いられる材料を用いることができる。

正極及び負極は、一般に活物質と、活物質を結着し、電解液を保持するバインダーポリマー、及び集電体から構成される。また、電極の電導度の向上を目的として導電助剤を添加することも可能であ

る。

本発明のリチウムイオン二次電池において、正極活物質には LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 などのリチウム含有遷移金属酸化物が好適に用いられる。また、負極活物質には、ポリアクリロニトリル、フェノール樹脂、フェノールノボラック樹脂、セルロースなどの有機高分子化合物を焼結したもの、コークス、ピッチを焼結したものや人造黒鉛、天然黒鉛に代表される炭素材料が好適に用いられる。

バインダーポリマーとしては、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、PVdF とヘキサフロロプロピレン (HFP) やパーフロロメチルビニルエーテル (PFMV) 及びテトラフロロエチレンとの共重合体などの PVdF 共重合体樹脂、ポリテトラフロロエチレン、フッ素ゴムなどのフッ素樹脂やスチレンーブタジエン共重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体などの炭化水素系ポリマーや、カルボキシメチルセルロース、ポリイミド樹脂などを用いることができるがこれらに限定されるものではない。また、これらは単独で用いられても、2 種類以上を混合して用いられてもよい。

集電体については、正極には耐酸化性に優れた材料が用いられ、負極には耐還元性に優れた材料が用いられる。具体的には、正極集電体としてアルミニウム、ステンレススチールなどを挙げることができる。また、負極集電体としては銅、ニッケル、ステンレススチールを挙げることができる。また、形状については箔状、メッシュ状のものをを用いることができる。特に、正極集電体としてはアルミニウム箔、負極集電体としては銅箔が好適に用いられる。

導電助剤としては、カーボンブラック (アセチレンブラック) が好適に用いられるが、これに限定されるものではない。

活物質、バインダーポリマー、導電助剤の配合比は、活物質 10

0重量部に対してバインダーポリマー3～30重量部の範囲が好ましく、導電助剤0～10重量部の範囲が好ましい。

上記のような電極を製造するための方法としては、特に限定されるものではなく、公知の方法を採用することができる。

[セパレータ]

本発明のリチウムイオン二次電池に好ましく用いられるセパレータには、2つの形態がある。

第1の形態は、平均膜厚 $10 \sim 35 \mu\text{m}$ 、目付 $6 \sim 20 \text{ g/m}^2$ 、透気度（JIS P 8117：100ccの空気が 1 in^2 の面積を 2.3 cmHg の圧力で透過するのに要する時間）100秒以下、マクミラン数10以下、マクミラン数 \times 平均膜厚 $200 \mu\text{m}$ 以下のシート（A）である。このようなシート（A）は空隙が大きいばかりでなく、電池を組んだときにセパレータの貫通孔中をつたって測った正負極間の最短距離とセパレータの膜厚との比（曲路率）が1に近い貫通孔が多数存在するため、過充電時に負極上に生じるリチウム種が正極界面近傍に近づくことを容易にする。このため、前述のような過充電防止機能を発現するには好適である。

平均膜厚が $10 \mu\text{m}$ 未満、目付が 6 g/m^2 未満であるようなシートは、過充電防止機能は発現しやすいが、強度的に不十分であったり、短絡を頻発したりして、セパレータとして好ましくない。

耐短絡性について考えると突刺し強度が一つの指標になり得る。突刺し強度は $3 \text{ g}/\mu\text{m}$ 以上でかつ実効突刺し強度（突刺し強度 \times 膜厚）が 80 g 以上であることが好ましい。ここで、突刺し強度は、 $11.3 \text{ mm}\phi$ の固定棒にシートをセットし、先端部半径 0.5 mm の針をシートの中央に垂直に突き立て、 50 mm/分 の一定速度で針を押し込み、シートに穴が開いた時の針にかかっている力をシートの平均膜厚で規格化した値である。

平均膜厚が $10\ \mu\text{m}$ 未満、目付が $6\ \text{g}/\text{m}^2$ 未満であるようなシートでは、突刺し強度としてこのような条件を満たすものを得ることが困難となる。

また、平均膜厚が $35\ \mu\text{m}$ より大きく、目付が $20\ \text{g}/\text{m}^2$ より大きく、透気度 (J I S P 8 1 1 7) が 100 秒を超えるようなシートは、過充電防止機能に関して不利になるだけでなく、内部抵抗の増大に伴う電池特性の低下、エネルギー密度の低下の観点からも好ましくない。電池特性的に考えると、シート (A) は、マクミラン数 10 以下で、マクミラン数 \times 平均膜厚は $200\ \mu\text{m}$ 以下であるのが好適である。より好ましくは、マクミラン数 \times 平均膜厚は $150\ \mu\text{m}$ 以下である。ここで、マクミラン数は電池用セパレータのイオン伝導度を示す指標であり、シート (A) に電解液を含浸させたときのインピーダンスと電解液のみのインピーダンスとの比である。この明細書では、マクミラン数として 25°C において測定された値を採用している。平均膜厚 $35\ \mu\text{m}$ 超、目付 $20\ \text{g}/\text{m}^2$ 超であり、透気度 (J I S P 8 1 1 7) が 100 秒を超えるようなシートでは、上記のようなマクミラン数及びマクミラン数 \times 平均膜厚の条件を満たすことが困難となる。

シート (A) の具体例としては、一般のリチウムイオン二次電池のセパレータに用いられているポリオレフィン微多孔膜のような構造の膜に硬い突起物やレーザーで穴を開けたシート、不織布のような繊維から形成されているシートが挙げられるが、シート (A) は上記のような条件を満足していればよく、これらに限定されるものではない。

シート (A) が繊維により構成されている場合、シートを構成する繊維の平均繊維径がシート (A) の平均膜厚の $1/2 \sim 1/10$ であるのが好適である。平均繊維径がシート (A) の平均膜厚の 1

／10未満になると曲路率が大きくなり、十分な電池特性が得られないだけでなく過充電防止機能に関して不利になる。また、平均繊維径がシート（A）の平均膜厚の1／2を超えると、繊維同士の交絡点が少なくなり、十分な強度を有するシートを得ることができない。また、シート（A）の目開きが大きすぎて電池を作製した際に短絡を併発するという問題もある。さらに、後述する本発明のセパレータにおける第2の形態でこのようなシート（A）を用いた場合にピンホールが多発し、十分なセパレータが得られないという問題もある。

シート（A）を繊維により構成する場合、不織布の形態が好適である。不織布の製造法としては、一般に用いられている乾式法、スパンボンド法、ウォーターニードル法、スパンレース法、湿式抄造法、メルトブロー法等を挙げることができる。これらの製造法のうちでは、均一で薄葉の不織布を得やすい湿式抄紙法が特に好適である。

本発明のリチウムイオン二次電池における過充電防止機能は、セパレータの構造に大きく関係し、シート（A）を構成する材料には特に関係ないと考えられる。すなわち、シート（A）には、十分な耐酸化性及び耐還元性を有する材料であれば、好適に用いることが可能である。このような材料として、ポリエステル、芳香族ポリアミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリオレフィン等が挙げられる。ここで、これらを単独で用いても、これらの2種以上を混合して用いてもよい。また、シート（A）を構成する材料は、成形体を得るのに十分な分子量を有していればよく、概ね5000以上の分子量（重量平均分子量：M_w）であれば、好適に用いることが可能である。

第2の形態は、上記のシート（A）を内包し、電解液に膨潤して

これを保持する多孔質有機高分子膜（B）を含み、平均膜厚 $10 \sim 35 \mu\text{m}$ 、目付 $10 \sim 25 \text{ g/m}^2$ の多孔膜である。上記の如くシート（A）のみでセパレータを構成するときに比べて、この第2の形態は、多孔質有機高分子膜（B）により過充電時に負極上に析出するリチウム種の正極表面近傍への到達が阻害されることがあるので過充電防止機能の観点からは若干劣るかもしれないが、上記のような条件を満足する限りにおいて、十分にリチウムイオン二次電池の過充電時の安全性を確保することができる。一方、第1の形態に対する第2の形態の利点は、電解液保持性と耐短絡性が向上する点であり、液漏れに対して厳しい条件が要求されるフィルム外装電池や短絡に対して厳しい条件が要求される角型電池のようなセパレータが扁平状に捲回された構造をもつ電池に対して有効である。

上記第2の形態において、平均膜厚が $10 \mu\text{m}$ 未満で、目付が 10 g/m^2 未満であると、セパレータとしての十分な強度が得られず、短絡等の問題を併発することがある。第1の形態の場合と同様に、このような多孔膜では、突刺し強度が $3 \text{ g}/\mu\text{m}$ 以上でかつ実効突刺し強度が 80 g 以上という特性値を得ることが困難になることがある。

また、平均膜厚が $35 \mu\text{m}$ より大きく、目付が 25 g/m^2 より大きいと、前述の過充電防止機能に関して不利になるばかりか、電池特性の低下を招くことがある。特に低温特性が好ましくない場合がある。第1の形態の場合と同様に、このような多孔膜では、マクミラン数 10 以下でかつ膜厚×マクミラン数が $200 \mu\text{m}$ 以下である多孔膜を得ることが困難になることがある。

先にも述べたように、本発明のリチウムイオン二次電池における過充電防止機能はセパレータを構成する材料にはほとんど依存しないので、多孔質有機高分子膜（B）は電解液に膨潤してこれを保持

する材料であり、電池に用いるのに十分な耐酸化還元性を有していればよい。このような観点から、多孔質有機高分子膜（B）の好適な材料としては、ポリフッ化ビニリデン（P V d F）を主体とする P V d F 共重合体を挙げることができる。ここで、P V d F 共重合体の分子量は、重量平均分子量（M w）で 10,000～1,000,000 の範囲にあるのが好ましい。

P V d F 共重合体の好適なフッ化ビニリデン（V d F）共重合割合としては、V d F のモル分率として 92～98 モル% の範囲が挙げられる。V d F のモル分率が 98 % を超えると、ポリマーの結晶性が高すぎ、セパレータの製膜が困難になるだけでなく、電解液に対する膨潤度も低下することがあり、好ましくない。また、V d F のモル分率が 92 % より少なくなると、ポリマーの結晶性が低下しすぎ、電解液を担持した多孔膜の機械物性及び耐熱性が低下することがあり、好ましくない。

特に好ましい P V d F 共重合体として、V d F と H F P と C T F E とからなる三元共重合体が挙げられる。かかる共重合体の共重合組成としては、V d F / H F P (a) / C T F E (b) [ここで、(a) = 2～8 重量%、(b) = 1～6 重量%である] であるのが特に好ましい。

H F P の共重合分率 (a) が 2 重量% 未満では、非水電解液の膨潤度が低下しがちで、好ましくない。また、それが 8 重量% 超になると、膜の弾性率が低下し、多量の電解液を十分に保持できなくなるとともに、電解液保持状態での耐熱性が低下しがちで、好ましくない。

また、C T F E の共重合分率 (b) としては、1～6 重量% が好適である。C T F E の分率が 1 重量% 未満では、C T F E の添加効果が十分でなく、耐熱性を維持し電解液保持性を改善することが困

難となりがちである。また、その添加量が6重量%よりも多くなると、電解液の膨潤度が低下しがちで、好ましくなくなる。

これらのP V d F共重合体は、それぞれ単独で用いられても、2種以上の共重合体を混合して用いられてもよい。また、必要に応じて、ポリアクリロニトリル(PAN)やポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリエチレンオキサイド(PEO)等の電解液膨潤性の非フッ素ポリマーをブレンドしてもよい。

上記多孔膜には、シート(A)と多孔質有機高分子膜(B)以外に、必要に応じて多孔質の無機フィラーが含有されていてもよい。多孔質無機フィラーを含有させることにより、イオン伝導特性を犠牲にせず、膜の耐短絡特性を改善することが可能である。好適な無機フィラーとしては、シリカ、アルミナ等の粒子径0.1~10 μ mの多孔質粒子を挙げることができる。

上記多孔膜は、シート(A)に多孔質有機高分子膜(B)を構成する高分子溶液を含浸塗布後、溶媒を除去することにより得ることができる。具体的な多孔膜の製造法としては、例えば、以下の方法が挙げられる。

1. 多孔質有機高分子膜(B)を構成する高分子と、それを溶解しかつ水に相溶する溶媒と、相分離剤(ゲル化剤もしくは開孔剤)とを混合溶解し、その溶液状態のドープをシート(A)に含浸塗布し、得られた膜を次いで水系の凝固浴に浸漬し、多孔質有機高分子膜(B)を構成する高分子を凝固後、水洗、乾燥を行って多孔膜とする方法。

2. 多孔質有機高分子膜(B)を構成する高分子と、それを溶解する揮発性溶媒と可塑剤とを混合溶解し、その溶液状態のドープをシート(A)に含浸塗布し、次いで乾燥して揮発性溶媒を除去後、可塑剤を溶解し、多孔質有機高分子膜(B)を構成する高分子を溶

解しない揮発性溶剤で可塑剤を抽出後、乾燥を行って多孔膜とする方法。

3. 多孔質有機高分子膜 (B) を構成する高分子と、可塑剤とを混合後、加熱することにより、多孔質有機高分子膜 (B) を構成する高分子を可塑化溶解し、得られたドープをシート (A) に含浸塗布後、膜を冷却して塗膜を固化し、可塑剤を溶解し、多孔質有機高分子 (B) を構成する高分子を溶解しない揮発性溶剤で可塑剤を抽出後、乾燥を行って多孔膜とする方法。

本発明のセパレータの第2の形態においては、第1の形態と電解液の含浸性、保持性などの点で有利である。電解液の含浸性は、電解液含浸量で評価できる。この明細書では、電解液含浸量はセパレータの乾燥重量に対する含浸した電解液の重量分率で示されている。電解液の保持性は、具体的には、非水電解液を含浸させたセパレータを $1400 \times g$ (重力加速度) の遠心力で20分間遠心処理し、保持力の弱い非水電解液を除去することでセパレータの電解液の保持性を評価できる。この明細書においては、電解液の保持性は遠心処理前のセパレータに対する遠心処理後のセパレータの重量分率で示されている。電解液の保持性は70重量%以上が好ましく、さらに80重量%以上が好ましい。

本発明のリチウムイオン二次電池に用いられる上記の如きセパレータは、電池製造の際のハンドリング性を考慮すると、 $1.5 \times 10^2 \text{ N/m}$ 以上、特に $3.0 \times 10^2 \text{ N/m}$ 以上の耐力点強度を有するのが好ましい。ここで、耐力点強度は、弾性限界の強度であって、フィルムをどの程度の張力でハンドリングできるかの指標を与えるものであり、この数値が高いほどハンドリングが容易で、生産性が高いことを意味する。

耐力点強度は、通常の引張試験によって求められる。本発明にお

いては、セパレータを $1\text{ cm} \times 3\text{ cm}$ の短冊形に切り出し、テンシロンにより引張速度 20 mm/分 で引張試験を行って得られた応力-伸び曲線から耐力点強度を算出した。

本発明のセパレータの熱変形温度は 150°C 以上が好ましく、 170°C 以上がさらに好ましい。ここで熱変形温度は熱機械分析 (TMA) により評価できる。TMA による熱変形温度の評価は、セパレータを 4 mm 幅の短冊に切り出し、 0.01 N の荷重をかけ、 10°C/分 の速度で昇温させたときに、 2% 以上の長さ変化 (伸び) が起こる温度を熱変形温度として行うことができる。

[非水系電解質]

本発明のリチウムイオン二次電池の非水系電解質としては、一般のリチウムイオン二次電池に用いられる非水系溶媒にリチウム塩を溶解したものが用いられる。

非水系溶媒の具体的な例としては、プロピレンカーボネート (PC)、エチレンカーボネート (EC)、ブチレンカーボネート (BC)、ビニレンカーボネート (VC)、ジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、メチルエチルカーボネート (MEC)、1, 2-ジメトキシエタン (DME)、1, 2-ジエトキシエタン (DEE)、 γ -ブチロラクトン (γ -BL)、スルホラン、アセトニトリル等を挙げることができる。これらの非水系溶媒は、それぞれ単独で用いられても、2種類以上を混合して用いられてもよい。特に、PC、EC、 γ -BL、DMC、DEC、MECおよびDMEから選ばれる少なくとも1種の溶媒が好適に用いられる。

かかる非水系溶媒に溶解するリチウム塩としては、過塩素酸リチウム (LiClO_4)、六弗化リン酸リチウム (LiPF_6)、ホウ四弗化リチウム (LiBF_4)、六弗化砒素リチウム (LiAs

F₆)、トリフロロスルホン酸リチウム (C F₃ S O₃ L i)、リチウムパーフロロメチルスルホニルイミド [L i N (C F₃ S O₂)₂] およびリチウムパーフロロエチルスルホニルイミド [L i N (C₂ F₅ S O₂)₂] 等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらは、2 種以上を混合して用いられてもよい。溶解するリチウム塩の濃度としては、0. 2 ~ 2 M (モル/L) の範囲であるのが好ましい。

[リチウムイオン二次電池の製造]

本発明のリチウムイオン二次電池の製造法としては、特に限定はなく、公知のリチウムイオン二次電池の製造法を採用することができる。

具体的には、セパレータを介して正極及び負極を接合させた接合体を外装内に入れ、電解質を注入した後、封じることにより製造する方法が一般的である。ここで、電解質の注入には、真空注入法が好適に用いられるが、特にこれに限定されるものではない。また、外装内に入れる前に、この接合体に電解液を含浸させてもよい。

外装がアルミラミネートフィルムからなるパックであるような、いわゆるフィルム外装電池では、電極とセパレータが接着されて一体化していることが好ましい。この場合、セパレータとしては前述の第2の形態の多孔膜が好適である。セパレータと電極の接着は主に熱圧着法で行われ、これは電解質を含まないドライ状態で行われてもよいし、電解質を含むウェット状態で行われてもよい。また、セパレータと電極の接着性が良好な場合は、熱圧着工程を経ずに電池を製造することも可能である。

[リチウムイオン二次電池]

本発明のリチウムイオン二次電池の形状には特に限定はなく、円筒型、角型のような扁平型及びボタン型などのあらゆる形状であつ

てよい。

外装としては、スチール缶、アルミ缶、アルミラミネートフィルムからなるパックが挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。

本発明のリチウムイオン二次電池においては、前述のような過充電防止機能が発現すると、充電という操作により注入された電気エネルギーは、ジュール熱として系外に放出される。このジュール熱は、充電電流×電池電圧で表される。過充電防止機能の発現時の電池電圧はほぼ一定であるから、このジュール熱においては I_c が支配的となる。採用する I_c にもよるが、ジュール熱で電池内温度が上昇することにより電池が発火等の危険に曝されることもあり得ると思われる。そのため、採用する I_c によっては、本発明のリチウムイオン二次電池に対しては、放熱効率がよい形状を選択することが好ましい。放熱効率を向上させるという観点からは、アルミラミネートパックを外装に用いたフィルム外装電池が好適である。また、電池に放熱板を取り付けるという方法を採用することもできる。

本発明のリチウムイオン二次電池においては、前述の過充電防止機能により電解液の酸化分解によるガス発生が抑制される。フィルム外装電池では電池の膨れに関しては厳しい条件が要求されるが、このような観点からも本発明のリチウムイオン二次電池はフィルム外装電池の形態で用いられるのが好ましい。また、従来のリチウムイオン二次電池には一般に安全弁が取り付けられているが、本発明のリチウムイオン二次電池では、過充電時のガス発生が抑制されるので、安全弁を設けなくても過充電時の安全性を十分に確保することができる。ただし、安全弁があれば安全性が一層向上することはもちろんのことである。

本発明のリチウムイオン二次電池においては、ジュール熱の問題

から採用する充電電流 I_c によっては過充電に対する安全性が確保できないこともあり得る。本発明のリチウムイオン二次電池における過充電防止機能は、大電流充電には原理的に好ましくないものである。しかし、過充電時の安全性の向上のために提案されてきた公知の添加剤を使用しても、大電流充電での過充電時の安全性を確保するには不十分である。本発明のリチウムイオン二次電池においては、その過充電防止機能は公知の添加剤を使用した場合とは基本的に異なる機構によるものであり、従ってそのような添加剤を併用することも可能である。このように公知の添加剤系を併用することにより、大電流充電における過充電時の安全性を確保することが十分可能になる。

[電池パック]

本発明の電池パックは、少なくとも本発明のリチウムイオン二次電池と感熱センサーまたは感熱スイッチとを備えるものである。

本発明のリチウムイオン二次電池において、前述したように、過充電防止機能が発現すると、ジュール発熱が起こる。本発明のリチウムイオン二次電池においては、この熱エネルギーにより過充電を感知することが可能であり、電池パックに感熱センサーまたは感熱スイッチを備えることは安全上の点で効果的である。

本発明のリチウムイオン二次電池においては、感熱センサーまたは感熱スイッチだけで過充電時の安全性を十分確保できるが、それに加えて保護回路を装備してもよい。保護回路を装備した場合には電池の安全性はさらに向上する。

[充電方法]

本発明の充電方法は、本発明のリチウムイオン二次電池を定電流充電法により充電し、充電の終了を電池温度の上昇、電池電圧の降下及び電池電圧の振動のうちの少なくとも1つを用いて判断するこ

とを含む。

本発明のリチウムイオン二次電池は、過充電を行っても前述のような過充電防止機能により安全性が確保できるだけでなく、その後も放電可能であるという特徴を有する。また、この過充電防止機能の発現の開始は、ジュール熱による電池温度の上昇、電池電圧の降下もしくは電池電圧の振動開始により検出可能である。さらに、過充電防止機能の発現は、電池が満充電されたことを意味する。そのため、充電の終了を電池温度の上昇、電池電圧の降下もしくは電池電圧の振動により判断する定電流充電が可能である。

ただし、本発明のリチウムイオン二次電池の充電方法は、上記の充電方法に限定されるわけではなく、通常採用されている定電流・定電圧充電法も好適に用いられる。

[電気・電子機器]

本発明によれば、また、本発明のリチウムイオン二次電池またはリチウムイオン二次電池パックを備える電気・電子機器が提供される。

本発明のリチウムイオン二次電池、リチウムイオン二次電池パックは、携帯電話やノートパソコンのような携帯電子機器に好適に用いられる。特に、上記のような充電方法を採用した場合、通常の定電流・定電圧充電法による場合に比べて、充電時間を大幅に短縮することができる。

以下、本発明を実施例によりさらに説明する。

[セパレータ]

実施例 1

繊維度 0.33 d t e x (平均繊維径約 5.5 μ m) の配向結晶化させたポリエチレンテレフタレート (P E T) 短繊維に繊維度 0.22 d t e x (平均繊維径約 4.5 μ m) のバインダー用 P E T 短繊維

維を 6 / 4 の重量比でブレンドし、湿式抄造法により目付 12 g / m² で製膜し、200℃でカレンダーロール掛けして、不織布状シートを得た。得られたシートの特性は以下の通りであった。

平均膜厚 18 μm、透気度 0.07 秒、突刺し強度 5.0 g / μm (90 g)、マクミラン数 5.0 (マクミラン数×膜厚 = 90 μm)。

実施例 2

ポリプロピレン (PP) 微多孔膜 (セルガード TM 2400、Celgard 社製) に直径 2 μm の針で多数の孔を均等に開けた。得られたシートの特性は以下の通りであった。

平均膜厚 25 μm、目付 13.5 g / m²、透気度 80 秒、突刺し強度 12 g / μm (300 g)、マクミラン数 5.8 (マクミラン数×膜厚 = 145 μm)。

実施例 3

繊維度 0.55 d t e x (平均繊維径約 7 μm) の配向結晶化 PET 短繊維に繊維度 1.22 d t e x (平均繊維径約 11 μm) のバインダー用 PET 短繊維を 5 / 5 の重量比でブレンドし、湿式抄造法により目付 12 g / m² で製膜し、160℃でカレンダーロール掛けして、不織布状シートを得た。得られたシートの特性は以下の通りであった。

平均膜厚 18 μm、透気度 0.04 秒、突刺し強度 6.5 g / μm (117 g)、マクミラン数 9.0 (マクミラン数×膜厚 = 162 μm)。

V d F : H F P : C T F E = 95.5 : 2.3 : 2.2 (モル比) である P V d F 共重合体を、N, N-ジメチルアセトアミド (DMAc) と平均分子量 400 のポリプロピレングリコール (PPG-400) の 6 / 4 (重量比) 混合溶媒に 60℃で溶解し、共重合

体濃度 14 重量% の製膜用ドープを調製した。得られたドープを上記不織布状シートに含浸塗布後、得られた膜を溶媒濃度 40 重量% の水溶液に浸漬して凝固させ、次いで水洗、乾燥を行って多孔膜を得た。得られた多孔膜の特性は以下の通りであった。

平均膜厚 $26 \mu\text{m}$ 、目付 21.1 g/m^2 、突刺し強度 $5.5 \text{ g}/\mu\text{m}$ (144 g)、マクミラン数 5.9 (マクミラン数 \times 膜厚 = $153 \mu\text{m}$)、耐力点強度 $3.5 \times 10^2 \text{ N/m}$ 。

実施例 4

繊維度 0.9 d t e x (繊維径約 $10 \mu\text{m}$) の結晶化させた m-アラミド短繊維を用い、乾式抄造法により目付 15 g/m^2 で製膜し、 320°C でカレンダーロール掛けして、不織布状シートを得た。得られたシートの特性は以下の通りであった。

平均膜厚 $30 \mu\text{m}$ 、透気度 0.04 秒、突刺し強度 $5.6 \text{ g}/\mu\text{m}$ (95 g)、マクミラン数 5.8 (マクミラン数 \times 膜厚 = $98.6 \mu\text{m}$)。

V d F : H F P : C T F E = 95.5 : 2.3 : 2.2 (モル比) である P V d F 共重合体を、N,N-ジメチルアセトアミド (DMAc) と平均分子量 400 のポリプロピレングリコール (PPG-400) の 6/4 (重量比) 混合溶媒に 60°C で溶解し、共重合体濃度 10 重量% の製膜用ドープを調製した。得られたドープを上記不織布状シートに含浸塗布後、得られた膜を溶媒濃度 40 重量% の水溶液に浸漬して凝固させ、次いで水洗、乾燥を行って多孔膜を得た。得られた多孔膜の特性は以下の通りであった。

平均膜厚 $34 \mu\text{m}$ 、目付 20.9 g/m^2 、突刺し強度 $9.7 \text{ g}/\mu\text{m}$ (330 g)、マクミラン数 4.6 (マクミラン数 \times 膜厚 = $156 \mu\text{m}$)、耐力点強度 $6.4 \times 10^2 \text{ N/m}$ 。

実施例 5

繊維度 0.55 d t e x (平均繊維径約 $7\text{ }\mu\text{m}$) の結晶化させた m-アラミド短繊維に繊維度 0.22 d t e x (平均繊維径約 $4.5\text{ }\mu\text{m}$) のバインダー用 P E T 短繊維を 6 / 4 の重量比でブレンドし、湿式抄造法により目付 11 g / m^2 で製膜し、 200°C でカレンダーロール掛けして、不織布状シートを得た。得られたシートの特性は以下の通りであった。

平均膜厚 $17\text{ }\mu\text{m}$ 、透気度 0.06 秒、突刺し強度 $5.6\text{ g / }\mu\text{m}$ (95 g)、マクミラン数 5.8 (マクミランス×膜厚 = $99\text{ }\mu\text{m}$)。

上記不織布状シートに実施例 3 で調製したものと同様のドーブを含浸塗布後、得られた膜を溶媒濃度 40 重量%の水溶液に浸漬して凝固させ、次いで水洗、乾燥を行って多孔膜を得た。得られた多孔膜の特性は以下の通りであった。

平均膜厚 $24\text{ }\mu\text{m}$ 、目付 16.7 g / m^2 、突刺し強度 $5.0\text{ g / }\mu\text{m}$ (120 g)、マクミラン数 5.4 (マクミラン数×膜厚 = $130\text{ }\mu\text{m}$)、耐力点強度 $3.5 \times 10^2\text{ N / m}$ 。

実施例 6

V d F : H F P : C T F E = 95.5 : 2.3 : 2.2 (モル比) である P V d F 共重合体を、N, N-ジメチルアセトアミド (D M A c) と平均分子量 400 のポリプロピレングリコール (P P G - 400) の 6.5 / 3.5 (重量比) 混合溶媒に 60°C で溶解し、共重合体濃度 12 重量%の製膜用ドーブを調製した。得られたドーブを実施例 1 で製膜した不織布状シートに含浸塗布後、得られた膜を溶媒濃度 40 重量%の水溶液に浸漬して凝固させ、次いで水洗、乾燥を行って多孔膜を得た。得られた多孔膜の特性は以下の通りであった。

平均膜厚 $24\text{ }\mu\text{m}$ 、目付 19.7 g / m^2 、突刺し強度 6.3 g

／ μm (151 g)、マクミラン数 6.5 (マクミラン数 \times 膜厚＝156 μm)、耐力点強度 $3.8 \times 10^2 \text{ N/m}$ 。

実施例 7

繊維度 0.11 d t e x (平均繊維径約 3.5 μm) の配向結晶化させた P E T 短繊維に繊維度 1.22 d t e x (平均繊維径約 11 μm) のバインダー用 P E T 短繊維を 6 / 4 の重量比でブレンドし、湿式抄造法により目付 12 g / m^2 で製膜し、130℃でカレンダーロール掛けして、不織布状シートを得た。得られたシートの特性は以下の通りであった。

平均膜厚 14 μm 、透気度 0.60 秒、突刺し強度 8.9 g / μm (124 g)、マクミラン数 5.0 (マクミランス \times 膜厚＝70 μm)。

上記不織布状シートに実施例 3 で調製したものと同様のドープを含浸塗布後、得られた膜を溶媒濃度 40 重量%の水溶液に浸漬して凝固させ、次いで水洗、乾燥を行って多孔膜を得た。得られた多孔膜の特性は以下の通りであった。

平均膜厚 24 μm 、目付 18.8 g / m^2 、突刺し強度 6.8 g / μm (164 g)、マクミラン数 4.9 (マクミラン数 \times 膜厚＝118 μm)、耐力点強度 $3.3 \times 10^2 \text{ N/m}$ 。

実施例 1～7 のセパレータについて、それらの熱変形温度等を測定したところ、下記表 1 のとおりであった。

表 1

	熱変形温度	含浸量	保持性	透気度
実施例 1	240℃			
実施例 2	155℃			
実施例 3	205℃	48 wt. %	83 wt. %	22 秒
実施例 4	300℃	45 wt. %	78 wt. %	25 秒
実施例 5	280℃	47 wt. %	82 wt. %	20 秒
実施例 6	200℃	50 wt. %	85 wt. %	30 秒
実施例 7	195℃	52 wt. %	88 wt. %	22 秒

比較例 1

ポリプロピレン (PP) 微多孔膜 (セルガード TM2400、Celgard 社製) をセパレータとした。この膜の特性は以下の通りであった。

平均膜厚 25 μm 、目付 14.8 g/m^2 、透気度 350 秒、突刺し強度 15.2 $\text{g}/\mu\text{m}$ (380 g)、マクミラン数 6.5 (マクミラン数 \times 膜厚 = 163 μm)。

比較例 2

太さ 0.9 d t e x (平均繊維径約 10 μm) の結晶化した m-アラミド短繊維と m-アラミドフィブリット (合成パルプ状粒子) を 8/2 (重量比) の割合で配合し、湿式抄造法により目付 30 g/m^2 に製膜して、320℃でカレンダーロール掛けして、紙状のシートを得た。得られたシートの特性は以下の通りであった。

平均膜厚 35 μm 、透気度 38 秒、突刺し強度 16 $\text{g}/\mu\text{m}$ (550 g)、マクミラン数 18.0 (マクミラン数 \times 膜厚 = 630 μm)。

比較例 3

PETを原料として用いて、平均繊維径 $1.5\mu\text{m}$ 、目付 $35\text{g}/\text{m}^2$ のメルトブロー不織布を製膜した。この不織布を 130°C でカレンダーロール掛けして、膜厚を $50\mu\text{m}$ とした。この不織布の特性は以下の通りであった。

透気度40秒、突刺し強度 $5.5\text{g}/\mu\text{m}$ (275g)、マクミラン数3.8 (マクミラン数 \times 膜厚 $=190\mu\text{m}$)。

上記の不織布状シートに実施例3で調製したものと同様のドープを含浸塗布後、得られた膜を溶媒濃度40重量%の水溶液に浸漬して凝固させ、次いで水洗、乾燥を行って多孔膜を得た。得られた多孔膜の特性は以下の通りであった。

平均膜厚 $60\mu\text{m}$ 、目付 $43.5\text{g}/\text{m}^2$ 、突刺し強度 $60\text{g}/\mu\text{m}$ (360g)、マクミラン数3.3 (マクミラン数 \times 膜厚 $=198\mu\text{m}$)。

[ボタン電池による評価]

実施例 8

「正極」

コバルト酸リチウム (LiCoO_2 、日本化学工業(株)製)粉末89.5重量部とアセチレンブラック4.5重量部及び、PVdFの乾燥重量が6重量部となるように、6重量%のPVdFのN-メチルピロリドン(NMP)溶液を用い、正極剤ペーストを作製した。得られたペーストを厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミ箔上に塗布乾燥後プレスして、厚さ $97\mu\text{m}$ の正極を得た。

正極重量から計算したこの正極の全リチウム含有量 Q_p は $5.4\text{mAh}/\text{cm}^2$ であった。

「負極」

負極活物質としてメソフェーズカーボンマイクロビーズ(MCM

B、大阪瓦斯化学（株）製）粉末 87 重量部とアセチレンブラック 3 重量部及び、P V d F の乾燥重量が 10 重量部となるように、6 重量%の P V d F の N M P 溶液を用い、負極剤ペーストを作製した。得られたペーストを厚さ $18 \mu\text{m}$ の銅箔上に塗布乾燥後プレスして、厚さ $90 \mu\text{m}$ の負極を得た。

三電極式セルにより測定したこの負極にドープ可能なリチウム量 Q_n は $2.6 \text{ mA h} / \text{cm}^2$ であった。

「ボタン電池の作製」

上記の正極及び負極を直径 14 mm の円に打ち抜き、実施例 1 ～ 7 で作製したセパレータを直径 16 mm に打ち抜いて用いた。正極及び負極を、セパレータを介して接合させ、電解質（電解液）を含浸させ、電池缶に封入した。ここで用いた電解液は 1 M LiPF_6 。EC / DEC（1 / 1 重量比）である。また、電池缶のサイズは CR 2032 である。

「過充電評価」

作製したボタン電池による過充電評価を、充電電流 $0.52 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 、 4.2 V で 8 時間の定電流定電圧充電、放電電流 $0.52 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 、 2.75 V カットオフの定電流放電という条件で 1 サイクル充放電測定を行った後、充電電流 $2.6 \text{ mA} / \text{cm}^2$ で 10 時間の定電流充電という条件で過充電を行った。また、過充電後 2 時間休止した後、放電電流 $0.52 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 、 2.75 V カットオフという条件で放電を行った。ここで、電池電圧のサンプリングタイムは 30 秒おきとした。

全ての電池で、充電中に電池電圧の振動が観察され、充電中に電池電圧が 5.5 V 以上になることはなかった。また、すべての電池で、過充電後の開回路電圧は $4.2 \sim 4.5 \text{ V}$ の範囲にあり、過充電後の放電が可能であった。

表 1 に電池電圧の振動が始まったときの電気量 (Q_1) と過充電後に得られた放電容量 Q_d を示す。また、一例として、図 1 に実施例 7 のセパレータを用いた電池での過充電中の電圧変化を、図 2 に過充電後の放電挙動を示す。

比較例 4

実施例 8 と同様の方法により、比較例 1 ～ 3 のセパレータを用いてボタン電池を作製した。このボタン電池について、実施例 8 と同様の試験を行った。

比較例 2 のセパレータを用いた電池では、初回の充放電サイクルにおいて十分な特性が得られなかった。これはセパレータの抵抗が大きいためである。そのため、比較例 2 のセパレータを用いた電池では過充電試験を行わなかった。

比較例 1 及び 3 のセパレータを用いた電池では、初回充放電が良好であったので、過充電試験をおこなった。しかし、電池電圧の振動は観察されず、電池電圧は 5.5 V 以上に上昇し、その後の放電も不能であった。例として、図 1 に比較例 1 のセパレータを用いた電池での過充電中の電圧変化を示す。

上記の結果から、比較例 1 及び 3 のセパレータを用いた電池は、明らかに本発明のリチウムイオン二次電池における如き過充電防止機能を有していないことがわかる。

実施例 9

実施例 1 ～ 7 のセパレータを用い、上記負極に代えて銅箔を用いて実施例 8 と同様のボタン電池を作製した。このボタン電池において、銅箔を負極にみたてて充電電流 0.56 mA/cm^2 で定電流充電を行った。そのとき、全ての電池で電池電圧の降下、電池電圧の振動もしくは電池電圧上昇の概略の停止が観察された。

上記のような現象が開始した電気量 Q_2 を表 2 に示す。

実施例 10

実施例 1～7 のセパレータを用い、実施例 8 と同様のボタン電池を作製した。このボタン電池について実施例 8 と同様の条件で過充電試験を行った。過充電試験の間に、充電電気量が $1.3 \text{ mA h} / \text{cm}^2$ となったときに 1 kHz におけるインピーダンス $R_{0.5}$ を測定した。また、充電電気量が 5.4 mA h になったときに 1 kHz におけるインピーダンス R_2 を測定した。

表 1 に $R_2 / R_{0.5}$ の値を示す。

実施例 11

実施例 1～7 のセパレータを用い、実施例 8 と同様のボタン電池を作製した。このボタン電池について実施例 8 と同様の条件で過充電試験を行った。過充電試験の充電電気量が $7 \text{ mA} / \text{cm}^2$ に達したとき過充電を止め、電池を壊して、負極表面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。図 3 に実施例 5 のセパレータを用いたときの SEM 写真を例として示すが、どの電池においても、このような最長径 $100 \mu\text{m}$ 以下のリチウム種が点在している様子が観察された。

また、実施例 3～7 のセパレータでは、負極と接していた方にはこのリチウム種に対応した穴が観察され、正極と接していた方には穴は観察されなかった。

以上の実施例 8～11 の結果から、本発明のリチウムイオン二次電池用セパレータを用いた本発明のリチウムイオン二次電池は、前述したようなリチウム種を介する過充電防止機能を有していることがわかる。

[フィルム外装電池における評価]

実施例 12

実施例 8 で作製した正極及び負極を等しい面積で用い、実施例 5

のセパレータを用いてフィルム外装電池を作製した。このフィルム外装電池は、セパレータを介して正極と負極を接合させ、アルミラミネートパックに入れて、電解液を注入することにより作製した。このフィルム外装電池では、 $EC : DEC : MEC = 1 : 1 : 1$ （重量比）という組成の混合溶媒に $LiPF_6$ を $1M$ 溶解した電解液を用いた。ここで、フィルム外装電池のサイズは $55\text{ mm} \times 35\text{ mm} \times 3.7\text{ mm}$ であった。

初回充放電測定を実施例 8 と同様に行ったところ、このフィルム外装電池の容量は 650 mAh であった。

周囲温度 25°C で、このフィルム外装電池を充電電流 2.6 mA/cm^2 で充電電気量 1950 mAh （充電率 350% ）に達するまで、定電流充電にて過充電を行った。このとき、電池電圧の上昇は充電率 120% で概ね停止し、 $4.5 \sim 4.6\text{ V}$ 程度で定常となった。また、電池表面温度は電池電圧の上昇が概ね停止すると同時に上昇し始め、 50°C 程度で定常となり、最高電池表面温度は 51°C であった（図 4）。この過充電において、フィルム電池の膨れは生じなかった。ここで、充電率は、満充電に必要な時間に対する充電操作の継続時間の百分率である。

この過充電の後に、放電電流 0.52 mA/cm^2 で 2.75 V まで定電流放電を行った。このとき 656 mAh の放電容量が得られた。

上記の結果から、本発明のリチウムイオン二次電池における過充電防止機能は、実用的な電池サイズにおいても有効に得られることがわかる。

実施例 13

実施例 12 で作製したフィルム外装電池と同じ構成のフィルム外装電池を充電電流 2.6 mA/cm^2 で充電率 186% まで過充電

し、この電池に対してオープン加熱試験を行った。オープンの昇温速度を $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ とし、 150°C に達した時点で1時間放置した。その結果、電池に膨れを生じたものの、破裂、発火には至らなかった。

比較例 5

比較例 1 のセパレータを用いた以外は実施例 1 2 と同様にフィルム外装電池を作製し、充電電流 $2.6\text{ mA}/\text{cm}^2$ で充電率 186 % まで過充電し、この電池に対して実施例 1 3 と同様の条件でオープン加熱試験を行った。オープン温度が 125°C に達したときに電池は破裂し、発火した。

実施例 1 4

実施例 1 2 で作製したフィルム外装電池と同じ構成のフィルム外装電池を作製した。このフィルム電池を、充電電流 $2.6\text{ mA}/\text{cm}^2$ で充電電気量 1300 mAh まで充電し、 $0.52\text{ mA}/\text{cm}^2$ で 2.75 V まで定電流放電するという過充電サイクル試験を5サイクル行った。この試験の間に電池の膨れや破裂、発火はなく、5サイクル目においても 448 mAh の放電容量が得られた。

上記実施例 1 3、1 4 及び比較例 5 の結果から、本発明のリチウムイオン二次電池が、過充電に対して従来のリチウムイオン二次電池に比べて、極めて安全であることがわかる。

実施例 1 5

実施例 1 2 で作製したフィルム外装電池と同じ構成のフィルム外装電池を作製し、フィルム外装電池の表面に発熱を感知するチョークマーカを張り付けた。この電池を充電電流 $2.6\text{ mA}/\text{cm}^2$ で充電電気量 900 mAh の過充電を行った。このとき、張り付けたチョークマーカは変色していた。

比較例 6

比較例 5 で作製したフィルム外装電池と同じ構成のフィルム外装電池を作製し、フィルム外装電池の表面に発熱を感知するチョークマーカを張り付けた。この電池を充電電流 2.6 mA/cm^2 で充電電気量 900 mAh の過充電を行った。このとき、張り付けたチョークマーカは変色しなかった。

実施例 15 の電池では、過充電防止機能が発現すると、充電という操作によって電池に注入される電気エネルギーは電池に蓄えられず、ジュール熱として系外の放出されるため、チョークマーカが変色した。これに対し、比較例 6 の電池では、充電によって電池に注入される電気エネルギーはすべて電池に蓄えられるため発熱はなく、チョークマーカは変色しない。

この実施例 15 及び比較例 6 の結果から、本発明のリチウムイオン二次電池は、従来のリチウムイオン二次電池でできなかったサーミスタ方式の過充電保護回路を有効に利用できるという利点があることがわかる。

表 2

	Q 1 (mAh/cm ²)	Q d (mAh/cm ²)	Q 2 (mAh/cm ²)	R ₂ /R _{0.5}
実施例 1	2.69	2.68	0.01	1.03
実施例 2	3.75	3.12	0.90	1.05
実施例 3	3.06	2.86	0.34	1.07
実施例 4	2.89	3.17	0.25	1.05
実施例 5	3.11	2.89	0.32	1.05
実施例 6	3.25	2.90	0.50	1.05
実施例 7	4.27	3.86	1.56	1.10

産業上の利用可能性

本発明によれば、リチウムイオン二次電池において、過充電時に負極上に生じるリチウム種を介して正極へリチウムをドープすることにより過充電を防止することが可能となり、過充電時に安全なリチウムイオン二次電池を提供することが可能となる。

請 求 の 範 囲

1. 正極、負極、セパレータ及び非水系電解質を備えるリチウムイオン二次電池であって、

1) セパレータが、多孔性シートから本質的になり、

2) 正極活物質及び負極活物質がリチウムを可逆的にドーブ及び脱ドーブすることが可能であり、正極に含まれる全リチウム量を Q_p (mA h)、負極がドーブ可能なリチウム量を Q_n (mA h)としたときに、 $Q_p > Q_n$ であり、

3) $0.2 Q_n < I_c < 2 Q_n$ の充電電流 I_c (mA)で充電したときに、充電電気量 Q_c (mA h)が $1 < Q_c / Q_n < Q_p / Q_n$ の範囲において、電池の充電により負極上に生じるリチウム種を介してリチウムの正極へのドーブが開始され、 $Q_c > Q_p$ まで継続される、電池。

2. $0.2 Q_n < I_c < 2 Q_n$ の充電電流 I_c (mA)で充電したときに、電池電圧の降下が起こるか、電池電圧の振動が起こるか、または電池電圧の上昇がほぼ停止する充電電気量 Q_c (mA h)が $1 < Q_c / Q_n < Q_p / Q_n$ の範囲にある、請求項1記載の電池。

3. $0.2 Q_n < I_c < 2 Q_n$ の充電電流 I_c (mA)で充電したときに、充電電気量 Q_c (mA h)が $1 < Q_c / Q_n < Q_p / Q_n$ の範囲において、10 mV以上の電池電圧の振動が開始され、 $Q_c > Q_p$ まで継続される、請求項1記載の電池。

4. $0.2 Q_n < I_c < 2 Q_n$ の充電電流 I_c (mA)で充電電気量 Q_c (mA h)が $2 < Q_c / Q_n < 3$ となるように充電し、 $0.1 Q_n < I_d < 0.5 Q_n$ の放電電流 I_d (mA)で放電を行ったときに、放電電気量 Q_d (mA h)が $1 < Q_d / Q_n < Q_p / Q_n$

n の範囲にある、請求項 1 記載の電池。

5. $0.2Q < I_c < 2Q$ の充電電流 I_c (mA) で充電したときに、充電電気量 Q_c (mAh) が $1 < Q_c / Q_n < 1.5Q_p / Q_n$ の全範囲において、電池電圧が 5.5 V 以下となる、請求項 1 記載の電池。

6. 充電電気量 Q_c (mAh) が $Q_c / Q_n = 0.5$ のときの 1 kHz での電池内部抵抗 $R_{0.5}$ と、 $Q_c = Q_p$ のときの 1 kHz での電池内部抵抗 R_2 が $1.5R_{0.5} > R_2$ である、請求項 1 記載の電池。

7. 充電電気量 Q_c (mAh) が $Q_p < Q_c < 1.5Q_p$ の範囲において、電池の充電により負極上に生じるリチウム種の最長径が $100\mu\text{m}$ 以下である、請求項 1 記載の電池。

8. 請求項 2～7 に規定した特性のうちのいずれか 2 つ以上の特性を有する、請求項 1 記載の電池。

9. セパレータが、平均膜厚 $10 \sim 35\mu\text{m}$ 、目付 $6 \sim 20\text{g}/\text{m}^2$ 、透気度 (JIS P8117) 100 秒以下、 25°C におけるマクミラン数 10 以下、マクミラン数 \times 平均膜厚 $200\mu\text{m}$ 以下のシート (A) からなるか、または前記シート (A) を内包し、電解液に膨潤してこれを保持する多孔性有機高分子膜 (B) を含み、平均膜厚 $10 \sim 35\mu\text{m}$ 、目付 $10 \sim 25\text{g}/\text{m}^2$ の多孔膜からなる、請求項 1～8 のいずれかに記載の電池。

10. シート (A) が繊維から構成され、シートを構成する繊維の平均繊維径がシート (A) の平均膜厚の $1/2 \sim 1/10$ である、請求項 9 記載の電池。

11. シート (A) が不織布である、請求項 10 記載の電池。

12. シート (A) がポリエステル、芳香族ポリアミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリオレフィンまたはそれらの 2 種以上の混

合体からなる、請求項 9 記載の電池。

13. 多孔性有機高分子膜 (B) がポリフッ化ビニリデン (P V d F) を主体としてなる、請求項 9 記載の電池。

14. 多孔性有機高分子膜 (B) がフッ化ビニリデン (V d F) を 92 ~ 98 モル % 含有するポリフッ化ビニリデン共重合体からなる、請求項 13 記載の電池。

15. 多孔性有機高分子膜 (B) がフッ化ビニリデン、ヘキサフロロプロピレン (H F P)、クロロトリフロロエチレン (C T F E) の三元共重合体からなる、請求項 14 記載の電池。

16. 三元共重合体の共重合組成が V d F / H F P (a) / C T F E (b) であり、ここで (a) = 2 ~ 8 重量 %、(b) = 1 ~ 6 重量 % である、請求項 15 記載の電池。

17. フィルム外装を有する、請求項 1 ~ 16 のいずれかに記載の電池。

18. 請求項 1 ~ 17 のいずれかに記載したリチウムイオン二次電池と感熱センサーまたは感熱スイッチとを備える、リチウムイオン二次電池パック。

19. 請求項 1 ~ 17 のいずれかに記載したリチウムイオン二次電池を充電する方法であって、前記リチウムイオン二次電池を定電流充電法により充電し、充電の終了を電池温度上昇、電池電圧降下及び電池電圧振動のうちの少なくとも 1 つを用いて判断することを含む方法。

20. 請求項 1 ~ 17 のいずれかに記載したリチウムイオン二次電池を備える電気・電子機器。

21. 請求項 18 に記載したリチウムイオン二次電池パックを備える電気・電子機器。

22. 平均膜厚 10 ~ 35 μm 、目付 6 ~ 20 g / m^2 、透気度

(J I S P 8 1 1 7) 1 0 0 秒以下、2 5 °Cにおけるマクミラン数1 0 以下、マクミラン数×平均膜厚2 0 0 μ m以下のシート (A) からなるリチウムイオン二次電池用セパレータ。

2 3 . シート (A) が繊維から構成され、シートを構成する繊維の平均繊維径がシート (A) の平均膜厚の1 / 2 ~ 1 / 1 0 である、請求項 2 2 記載のセパレータ。

2 4 . シート (A) が不織布である、請求項 2 3 記載のセパレータ。

2 5 . シート (A) がポリエステル、芳香族ポリアミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリオレフィンまたはそれらの2 種以上の混合体からなる、請求項 2 2 ~ 2 4 のいずれかに記載のセパレータ。

2 6 . 請求項 2 2 ~ 2 4 のいずれかに記載したシート (A) を内包し、電解液に膨潤してこれを保持する多孔性有機高分子膜 (B) を含み、平均膜厚1 0 ~ 3 5 μ m、目付1 0 ~ 2 5 g / m² の多孔膜からなるリチウムイオン二次電池用セパレータ。

2 7 . 多孔性有機高分子膜 (B) がポリフッ化ビニリデン (P V d F) を主体としてなる、請求項 2 6 記載のセパレータ。

2 8 . 多孔性有機高分子膜 (B) がフッ化ビニリデン (V d F) を9 2 ~ 9 8 モル%含有するポリフッ化ビニリデン共重合体からなる、請求項 2 7 記載のセパレータ。

2 9 . 多孔性有機高分子膜 (B) がフッ化ビニリデン、ヘキサフロロプロピレン (H F P) 、クロロトリフロロエチレン (C T F E) の三元共重合体からなる、請求項 2 8 記載のセパレータ。

3 0 . 三元共重合体の共重合組成がV d F / H F P (a) / C T F E (b) であり、ここで (a) = 2 ~ 8 重量%、(b) = 1 ~ 6 重量%である、請求項 2 9 記載のセパレータ。

Fig.1

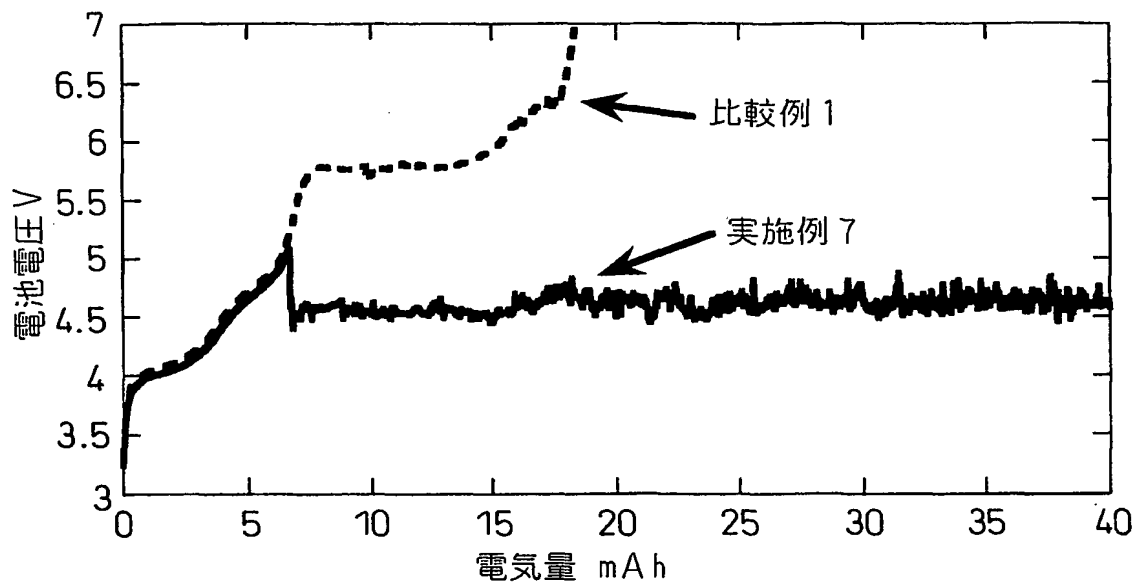
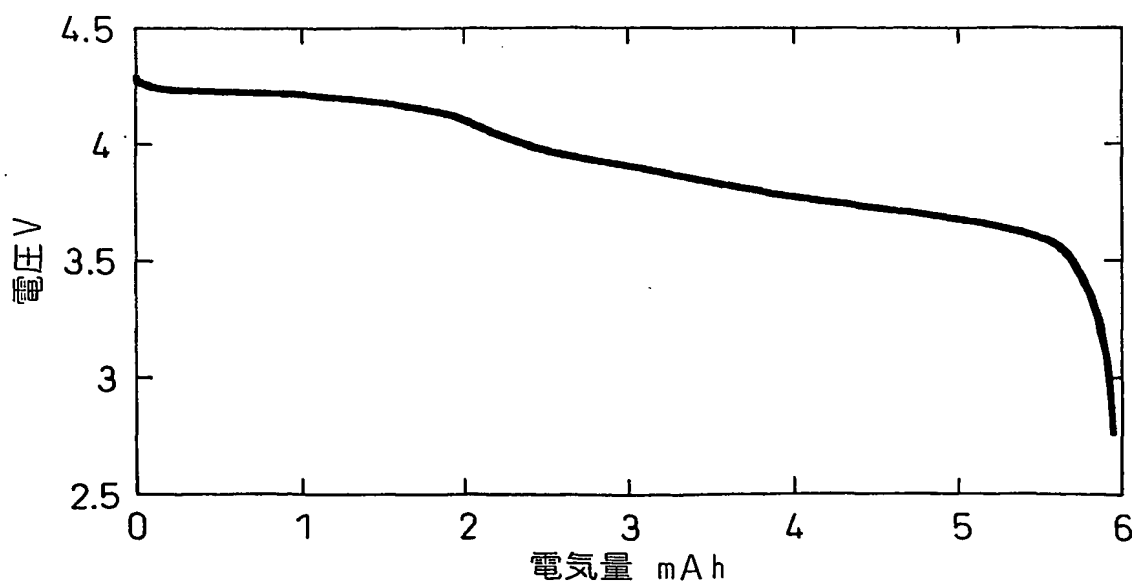
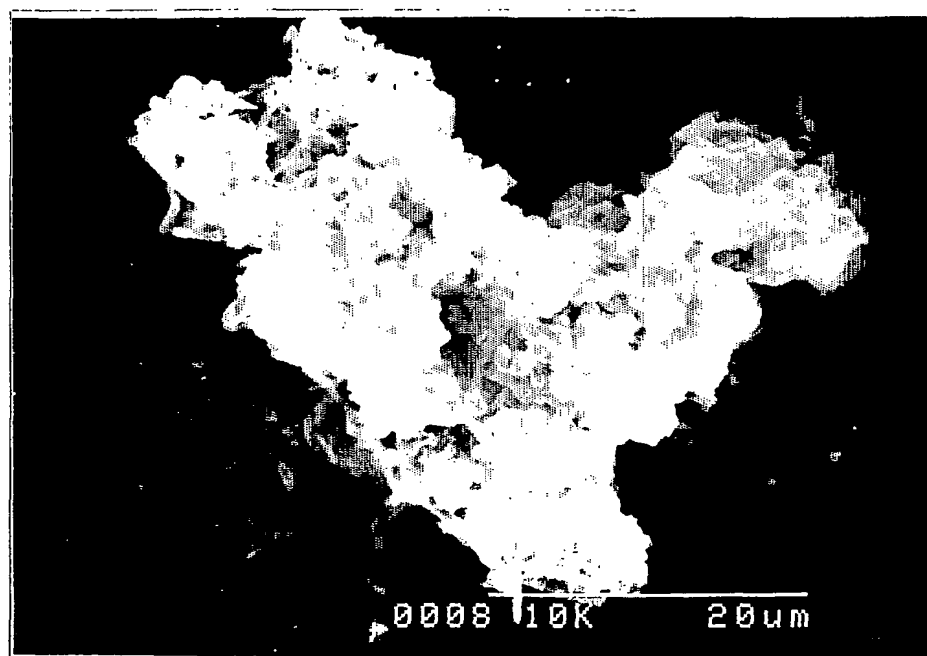


Fig.2



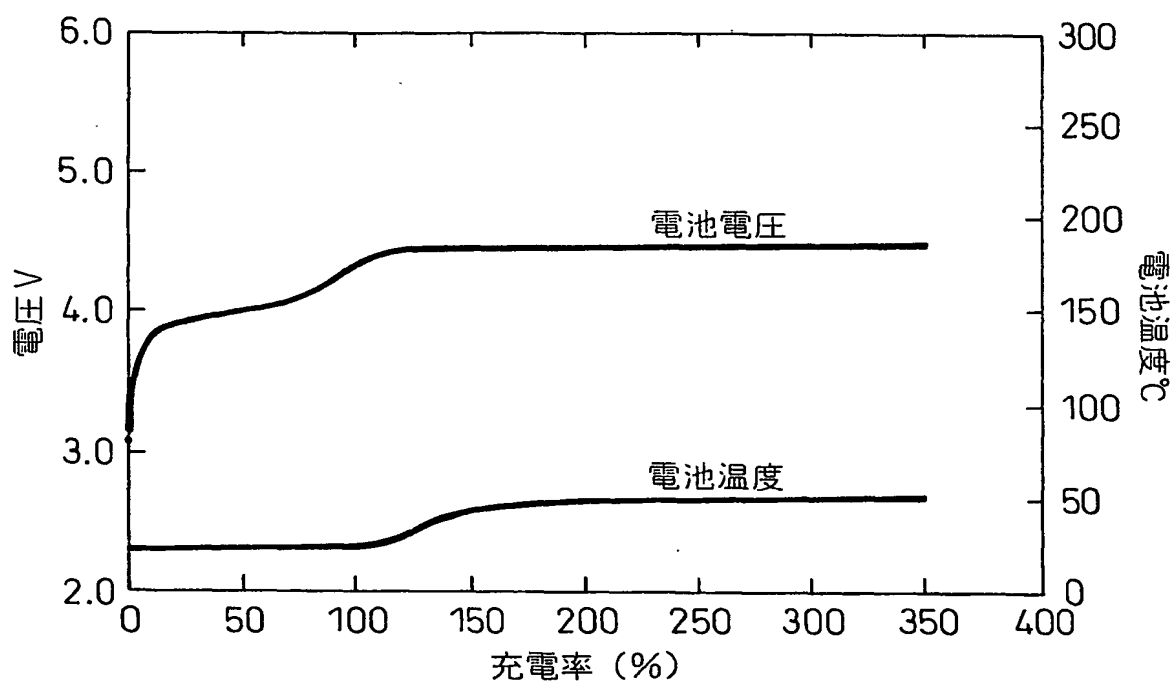
2/3

Fig.3



Best Available Copy

Fig.4



A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int.Cl⁷ H01M 10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

 Int.Cl⁷ H01M 2/14-2/18, 10/40, 10/42-48

 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1994-2001

 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 2000-57847, A (Teijin Limited), 25 February, 2000 (25.02.00), Par. Nos. [0037], [0040] (Family: none)	22-30
A	JP, 11-45742, A (TDK Corporation), 16 February, 1999 (16.02.99) & EP, 1009056, A1 (TDK Corporation), 14 June, 2000 (14.06.00)	1-21
A	JP, 11-3731, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 06 January, 1999 (06.01.99) (Family: none)	1-21
A	JP, 7-153494, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 16 June, 1995 (16.06.95) (Family: none)	1-21
A	JP, 5-62712, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 12 March, 1993 (12.03.93) (Family: none)	1-21
A	US, 5708351, A (NEC Corporation), 13 January, 1998 (13.01.98) & JP, 9-63652, A, (NEC Corporation), 07 March, 1997 (07.03.97) (Family: none)	18-21

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

 Date of the actual completion of the international search
 04 June, 2001 (04.06.01)

 Date of mailing of the international search report
 12 June, 2001 (12.06.01)

 Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/01785

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The special technical feature of the inventions of claims 1-21 is the technical matter of the lithium ion cell of the invention of claim 1, and these inventions are so linked as to form a single general inventive concept. The special technical feature of the inventions of claims 22-30 is the separator. In consideration of the description on pages 6 to 12, the separator itself of the inventions of claims 22-30 cannot realize the overcharging prevention function that the lithium ion cell of the invention of claim 1 has. Therefore the special technical feature of the inventions of claim 1-21 is different from that of the inventions of claims 22-30. There are no other special technical features.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M 10/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M 2/14-2/18, 10/40, 10/42-48

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2001年

日本国登録実用新案公報 1994-2001年

日本国実用新案登録公報 1994-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 2000-57847, A (帝人株式会社), 25. 2月. 2000 (25.02.00), 【0037】, 【0040】 (ファミリーなし)	22-30
A	JP, 11-45742, A (ティーディーケー株式会社), 16. 2月. 1999 (16.02.99) & EP, 1009056, A1 (TDK Corporation), 14. June. 2000 (14.06.00)	1-21
A	JP, 11-3731, A (富士写真フイルム株式会社), 6. 1月. 1999 (06.01.99) (ファミリーなし)	1-21

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04.06.01

国際調査報告の発送日

12.06.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三宅正之



4X

8939

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 7-153494, A (三洋電機株式会社), 16.6月.1995 (16.06.95) (ファミリーなし)	1-21
A	JP, 5-62712, A (三洋電機株式会社), 12.3月.1993 (12.03.93) (ファミリーなし)	1-21
A	US, 5708351, A (NEC Corporation), 13, January, 1998 (13.01.98) & JP, 9-63652, A (日本電気株式会社), 7.3月.1997 (07.03.97) (ファミリーなし)	18-21

第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT 17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1～21は、請求の範囲1に記載されたリチウムイオン電池の構成を特別な技術的特徴とすることによって単一の一般的発明概念を形成するように関連していると認められるところ、請求の範囲22～30は、セパレータ自体を特別な技術的特徴とする発明である。明細書第6～12頁の記載からかんがみ、請求項22～30におけるセパレータ自体では、請求の範囲1に記載されたリチウムイオン電池が有している過充電防止機能は、実現できないことは明らかである。よって、請求の範囲1～21と請求の範囲22～30とは、互いに、特別な技術的特徴を異にする発明である。また、他に特別な技術的特徴と捉えられる事項は認められない。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。